

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-039599

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/00
G02B 5/30

(21)Application number : 2001-228009

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.2001

(72)Inventor : MURATA NAOKI
SEKINE TOSHIYUKI

(54) RESIN LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminate being excellent in durability and stability of an optical performance in a severe environment of the use and having a polarizing function.

SOLUTION: A layer (A) constituted of a norbornene polymer resin (1) containing 30 wt.% or more of a repeated unit derived from a norbornene monomer and having no norbornene ring structure, in the whole repeated unit of a polymer, or constituted of a vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin (2), is laminated at least on one side of a polarizing film (B) with a layer of a silicone adhesive interposed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) Mind the layer of silicone system adhesives for the layer of the film (A) which consists of the norbornene system polymer resin or (2) vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin which originates in a norbornene system monomer and does not have a norbornane ring structure, and which contains a unit 30% of the weight or more in [all polymer] a repeat unit repeatedly, and it is the layered product of the polarization film (B) which it comes to form in the whole surface at least.

[Claim 2] The layered product according to claim 1 which is the repeat unit acquired by carrying out ring opening polymerization of the repeat unit which does not have a norbornane ring structure, and from which a unit carries out ring opening polymerization of the dicyclopentadiene system monomer repeatedly, and it is obtained, and/or the methano tetrahydro fluorene system monomer.

[Claim 3] Claim 1 which the polarization film (B) becomes from a polyvinyl alcohol system film, or a layered product given in either of 2.

[Claim 4] (1) how to carry out stoving and paste up, after [the film (A) which consist of the norbornene system polymer resin or (2) vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin which originate in a norbornene system monomer and do not have a norbornane ring structure, and which contain a unit 30% of the weight or more in / all polymer / a repeat unit repeatedly, or the polarization film (B)] apply silicone system adhesives to one of the whole surface and stick said film (A) and polarization film (B) on them subsequently at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a still more detailed layered product suitable as a polarization film, and its manufacture approach about the layered product which pasted up the layer which consists of norbornene system polymer resin or vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin on the polarization film, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polarization film is used for extensive fields, such as sunglasses, a filter for camera, sport goggles, the globe for lighting, the anti-dazzle headlight for automobiles, protection-from-light window glass, a quantity of light compensation filter, a fluorescence display contra star, a transmittancy continuation change plate, and a polarization film for microscopes, taking advantage of many functions, such as reflected light removal and optical lock nature. Recently, it is used for a liquid crystal display (LCD), and a close-up of the functionality is taken. Generally the liquid crystal display consists of the liquid crystal display component, a polarization film, a phase contrast film, a back light, etc. A polarization film consists of polarization film of the thin film mold which has a polarization function, and a protective layer for securing the endurance and the mechanical strength of this polarization film, and the laminating of the protective layer which becomes both sides of the polarization film from various films is carried out by adhesives. As a protective layer, the solution flow casting film of the good cellulose triacetate (the following, TAC, and brief sketch) of low form birefringence and appearance nature is mainly used. It is reported by by carrying out a laminating to the polarization film instead of TAC recently by making a thermoplastic saturation norbornene system resin sheet into a protective layer that the polarization film excellent in moisture resistance, physical reinforcement, thermal resistance, transparency, low form birefringence, etc. is obtained. As the laminating approach, after sticking the polarization film and a thermoplastic saturation norbornene system resin sheet with an acrylic binder, the approach of heating and pressurizing is reported (JP,5-212828,A, JP,6-51117,A).

[0003] By the way, LCD is spreading through a thin shape and a small notebook computer, a car-navigation system, flat television, etc. quickly, and the endurance in the severe operating environment more than before, the stability of optical-character ability, etc. are required also of the polarization film used there.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the layered product which has the polarization function excellent in the endurance under a severe operating environment, and the stability of optical-character ability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that said technical problem should be solved, this invention person in a polymer a specific rate *** thermoplasticity saturation norbornene system resin film for specific repeat unit structure with silicone system adhesives in the bottom of harsh environments, such as a high-humidity/temperature environment, discoloration according [the laminated film of the polarization film which comes to carry out a laminating to the whole surface at least] to heat, deformation, etc. are not, and it came to complete this invention for not producing generating of interfacial peeling of each class, a detailed crack, etc., either over a long period of time based on a header and its knowledge.

[0006] According to this invention, the layered product of the polarization film (B) which it comes to form in the whole surface at least is provided with the layer of the film (A) which consists of the norbornene system polymer resin or (2) vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin which originates in (1) norbornene system monomer and does not have a norbornane ring structure, and which contains a unit 30% of the weight or more in [all polymer] a repeat unit repeatedly through the layer of silicone system adhesives in this way. Moreover, according to this invention, the aforementioned layered product which the polarization film (B) becomes [the aforementioned layered product which is the repeat unit acquired by carrying out ring opening polymerization of the repeat unit which does not have a norbornane ring structure, and which is acquired by a unit carrying out ring opening polymerization of the dicyclopentadiene system monomer repeatedly, and/or the methano tetrahydro fluorene system monomer] from a polyvinyl alcohol system film is offered, respectively, the film (A) which furthermore consists of the norbornene system polymer resin or (2) vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin which originates in (1) norbornene system monomer and does not have a norbornane ring structure, and which contains a unit 30% of the weight or more in [all polymer] a repeat unit repeatedly according to this invention -- again After [the polarization film (B)] applying silicone system adhesives to one of the whole surface and sticking said film (A) and polarization film (B) on it subsequently at least, the approach of carrying out stoving and pasting up is offered.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The layered product of this invention is a thing of the polarization film (B) currently formed in the whole surface at least through the glue line to which the layer of the film (A) which consists of the norbornene system polymer resin or (2) vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin which originates in (1) norbornene system monomer and does not have a norbornane ring structure, and which contains a unit 30% of the weight or more in [all polymer] a repeat unit repeatedly uses a silicone system compound as a principal component.

[0008] (1) Say what norbornene system polymer resin norbornene system polymer resin is a polymer including the repeat unit acquired by carrying out the polymerization of the norbornene system monomer, i.e., the repeat unit originating in a norbornene system monomer, and is resin.

[0009] The repeat unit originating in the norbornene system monomer in a polymer is desirable comparatively, and the norbornene system polymer resin used for this invention is 90 % of the weight or more most preferably 70% of the weight or more 60% of the weight or more. Furthermore, it is a repeat unit originating in the aforementioned norbornene system monomer, and the repeat unit which does not have a norbornane ring structure is more preferably contained 50% of the weight or more 40% of the weight or more 30% of the weight or more in [all polymer] a repeat unit.

[0010] Such a repeat unit carries out ring opening polymerization of the norbornene system monomer which does not have a norbornane ring, and is acquired. Therefore, although the norbornene system polymer resin used for this invention is either the ring-opening-polymerization object of the above-mentioned norbornene system monomer, the ring breakage copolymers of a norbornene system monomer and the monomer of others in which ring breakage copolymerization is possible and those hydrogenation objects, its ring-opening-polymerization object hydrogenation object of a norbornene system monomer is the most desirable than viewpoints, such as transparency and thermal resistance.

[0011] As an example of the norbornene system monomer which does not have a norbornane ring A bicyclo [2.2.1]-hept-2-en (trivial name: norbornene), A 5-methyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5, and 5-dimethyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-ethyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-butyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-hexyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-octyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-octadecyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-

ethylidene-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-methylidene-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-vinyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-propenyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, [0012] A 5-methoxycarbonyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-cyano-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5-methyl - 5-methoxycarbonyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-methoxycarbonyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-ethoxycarbonyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5-methyl - 5-ethoxycarbonyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, Bicyclo [2.2.1]-hept-5-enyl-2-methylpropionate, Bicyclo [2.2.1]-hept-5-enyl-2-methyl OKUTANEITO, The bicyclo [2.2.1]-hept-2-en -5, 6-dicarboxylic acid anhydride, A 5-hydroxymethyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5, a 6-JI (hydroxymethyl)-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5-hydroxy - i-propyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, 5, a 6-dicarboxy-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, The bicyclo [2.2.1]-hept-2-en -5, 6-dicarboxylic acid imide, A 5-cyclopentyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, A 5-cyclohexyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-cyclohexenyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, a 5-phenyl-bicyclo [2.2.1]-hept-2-en, [0013] Tricyclo [4.3.12, 5.01, the 6]-deca -3, 7-diene (trivial name dicyclopentadiene), Tricyclo [4.3.12, 5.01, a 6]-deca-3-en, tricyclo [4.4.12, 5.01, 6]-undeca -3, 7-diene, Tricyclo [4.4.12, 5.01, 6]-undeca-3.8-diene, Tricyclo [4.4.12, 5.01, a 6]-undeca-3-en, Tetracyclo [7.4.110, 13.01, 9.02, 7]-trideca - 2, 4, 6-11-tetraene (1, 4-methano - :trivial name methano tetrahydro fluorene called 1, 4, 4a, and 9a-tetrahydro fluorene), Tetracyclo [8.4.111, 14.01, 10.03, 8]-tetra-deca - 3, 5, 7, 12-11-tetraene (it is also called a 1.4-methano-1.4.4a.5.10.10a-hexahydro anthracene), [0014] Although it can be used even if the norbornene system monomer which does not have the above-mentioned norbornane ring is independent, and it combines two or more sorts, in this invention, it is more desirable than viewpoints, such as thermal resistance and mechanical strength, to use a dicyclopentadiene system monomer or a methano tetrahydro fluorene system monomer.

[0015] In addition, the norbornene system polymer resin used for this invention may contain the norbornene system monomer which has a norbornane ring in addition to the norbornene system monomer which does not have the above-mentioned norbornane ring as a copolymerization component. As an example of such a monomer, tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en (it is also called tetracyclo dodecen), 8-methyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-methyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-ethyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-methylidene-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-ethylidene-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-vinyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-propenyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, [0016] 8-methoxycarbonyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-methyl-8-methoxycarbonyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-hydroxymethyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-carboxy-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-cyclopentyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-cyclohexyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-cyclohexenyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-phenyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, PENTA cyclo - [- 6.5.11 and 8. - 13, 6.02, 7.09, 13]-pen TADEKA-3.10-diene, and PENTA cyclo [7.4. - 13, 6.110, 13.01, 9.02, 7]-pen TADEKA-4.11-diene, etc. are mentioned. The norbornene system monomer which has these norbornane rings is independent, respectively, or is combined two or more sorts and used.

[0017] As a norbornene system monomer and a monomer of others in which ring breakage copolymerization is possible, the annular olefin system monomer of monocycles, such as a cyclohexene, a cyclo heptene, and cyclooctane, etc. can be mentioned, for example.

[0018] The norbornene system polymer resin used for this invention can carry out the polymerization of the aforementioned monomer component under existence of a ring-opening-polymerization catalyst, and can obtain it by hydrogenating if needed. The catalyst system which consists of the halogenide of metals, such as the catalyst system which consists of the halogenide of metals, such as a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, and platinum, a nitrate or an acetylacetone compound, and a reducing agent or titanium, vanadium, a zirconium, a tungsten, and molybdenum, or an acetylacetone compound, and an organoaluminium compound as a ring-opening-polymerization catalyst, for example is used. A polymerization reaction is the inside of a solvent, or a non-solvent, and is usually performed by the polymerization temperature of -50 degrees C - 100 degrees C, and the polymerization pressure force of 0-5kPa.

[0019] The ring-opening-polymerization object of hydrogenation of a norbornene system monomer can usually be obtained by adding catalysts for hydrogenation in the polymerization solution of the above-mentioned ring-opening-polymerization object, and hydrogenating it. As the hydrogenation approach, the approach of performing using the catalyst containing at least one metal chosen from nickel, cobalt, iron, titanium, a rhodium, palladium, platinum, a ruthenium, and a rhenium is mentioned, for example among an organic solvent. Both a heterogeneous catalyst and the homogeneous catalyst of a hydrogenation catalyst are usable. A heterogeneous catalyst can be supported and used for suitable support while it has been a metal or metallic compounds. As support, a silica, an alumina, and the diatom earth are mentioned, for example. Organometallic complex catalysts, such as the catalyst which combined nickel, cobalt, titanium or the iron compound, and the organometallic compound (for example, an organoaluminium compound, an organolithium compound) or a rhodium, palladium, platinum, a ruthenium, and a rhenium, can be used for a homogeneous catalyst. a hydrogenation reaction - usually - 10 degrees C - 250 degrees C - desirable - 50 degrees C - 200 degrees C - it is - moreover, the hydrogen pressure force - usually - 0.1MPa(s) - it is 1MPa-20MPa preferably 30 MPa.

[0020] Although the molecular weight of the norbornene system polymer resin used by this invention is suitably chosen according to the purpose of use It is the weight average molecular weight of the polyisoprene measured with the gel permeation chromatography of a cyclohexane solution (it is a toluene solution when polymer resin does not dissolve), or polystyrene conversion. 5,000-500,000 - 8,000-200,000, and when it is the range of 10,000-100,000 more preferably, the mechanical strength and fabrication nature of a Plastic solid balance highly, and are preferably suitable. [usually,]

[0021] (2) Say what vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin is a polymer including the repeat unit acquired by carrying out the polymerization of the vinyl alicyclic hydrocarbon system monomer, and is resin. For example, the hydrogenation object (JP,63-43910,A, JP,64-1706,A) of the ring part of the polymer of vinyl aromatic series system monomers, such as a polymer of vinyl alicyclic hydrocarbon system monomers, such as a vinyl cyclohexene and a vinyl cyclohexane, and its hydrogenation object (JP,51-59989,A), styrene, and alpha methyl styrene, etc. can be used. In this case, you may be a copolymer and its hydrogenation objects, such as a random copolymer of a vinyl alicyclic hydrocarbon system monomer, a vinyl aromatic series system monomer, and these and other monomers which can be copolymerized, and a block copolymer. as a block copolymer - a jib - especially a limit has neither a lock, a triblock or the multi-block beyond it nor an inclination block copolymer. Specifically, ring hydrides, such as a styrene butadiene block copolymer, a styrene isoprene block copolymer, a styrene styrene-butadiene-rubber block copolymer, a styrene isoprene styrene block copolymer, a styrene styrene-butadiene-rubber butadiene block copolymer, and a styrene styrene-butadiene-rubber styrene-butadiene-rubber block copolymer, etc. are mentioned. The vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin used for this invention has the partial saturation ring hydrogenation object of the block copolymer of a vinyl aromatic series system monomer or a vinyl alicyclic hydrocarbon system monomer, and these and other monomers which can be copolymerized more desirable than viewpoints, such as optical-character ability and mechanical strength.

[0022] the weight average molecular weight of the polyisoprene measured with the gel permeation chromatography of a cyclohexane solution (it is a toluene solution when polymer resin does not dissolve) although the molecular weight of the vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin used by this invention was suitably chosen according to the purpose of use, or polystyrene conversion - it is - usually - 10,000-300,000 - 15,000-250,000, and when it is the range of 20,000-200,000 more preferably, the mechanical strength and fabrication nature of a Plastic solid balance highly, and are preferably suitable.

[0023] although the glass transition temperature (Tg) of the norbornene system polymer resin used by this invention and vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin should just be suitably chosen according to the purpose of use - usually - 100 degrees C - 250 degrees C 80 degrees C or more are the range of 120 degrees C - 200 degrees C more preferably. In this range, thermal resistance and fabrication nature balance highly and are suitable.

[0024] The above-mentioned norbornene system polymer resin or vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin can be fabricated, and a film (A) can be obtained. There is no limitation with the exceptional shaping approach of a film (A), and it can use both the heating melting fabricating method and the solution casting method. Also in these approaches, although the heating melting fabricating method can be classified into an extrusion-molding method, a press-forming method, an inflation-molding method, an injection-molding method, a blow molding method, the extension fabricating method, etc. at a detail, in order to obtain the film excellent in mechanical strength, surface precision, etc., an extrusion-molding method, an inflation-molding

method, and its press-forming method are desirable, and it is still more desirable. [of an extrusion-molding method] Although a process condition is suitably chosen by the purpose of use or the shaping approach, when based on the heating melting fabricating method, 200-350 degrees C of cylinder temperatures are 150-400 degrees C usually more preferably set up suitably in 230-330 degrees C. If resin temperature is too low, a fluidity will get worse, HIKE and a strain are produced on a film, and if resin temperature is too high, the void and silver streak by the pyrolysis of resin will occur, or there is a possibility that poor shaping of a film yellowing may be generated. The range of 20-200 micrometers of thickness of a film (A) is 10-300 micrometers usually 30-100 micrometers more preferably.

[0025] Although there will be no limitation if silicone system adhesives use silicone (organopolysiloxane), denaturation silicone (organopolysiloxane which denaturalized), or a silicone denaturation compound (the polymer and oligomer which have the ORGANO siloxane) as a principal component and a film (A) and the polarization film (B) can be pasted up, the thing of the hardening mold with which polymer chains form and harden siloxane association mutually from viewpoints, such as thermal resistance and endurance, is desirable. The thing or any which advances with such combination is sufficient also as what advances according to the moisture in air, heat, or a catalyst, and a hardening reaction should just be suitably chosen by the class of polarization film (B), the adhesion approach, etc.

[0026] Although the adhesives currently generally industrially used as silicone system adhesives can specifically be used, what is used as an object for adhesion of plastics is desirable especially. What is generally usually used as 1 component-type adhesives can be used for what reacts with the moisture in air and is hardened in ordinary temperature, and what is generally usually used as 2 component-type adhesives can be used for the thing using a catalyst. Two component-type adhesives are divided into base resin (thing containing silicone), and a curing agent (thing including a catalyst), and are mixed and used.

[0027] Although silicone or denaturation silicone is used as a principal component, as an example, what uses silicone rubber as a principal component is mentioned, and it has with water the functional group from which it is desorbed in response to a molecule end, and is classified into the 1 liquid type thing which reacts with the moisture in air and is hardened, and the 2 liquid type thing to harden by addition of a catalyst. 1 liquid type is further classified into an acetic-acid type, an oxime type, and an alcoholic type according to the class of leaving group. Although a silicone denaturation compound is used as a principal component, what uses as a principal component as an example what denaturalized the molecule end of polypropylene oxide or polyisobutylene oligomer by reactant silyl radicals (dimethoxy silyl radical etc.) is mentioned. In the case of the adhesives of two component types (2 liquid type), it is common to consist of base resin containing the above-mentioned component and a curing agent.

[0028] As a curing agent, although there are various kinds of things, such as a platinum system, a tin system, and a bismuth system, a tin system curing agent is desirable from points, such as compatibility, a cure rate, and activity, especially. As a tin system curing agent, stannous octoate, dibutyltin dioctate, Dibutyl tin dioleoyl malate, dibutyl tin dibutyl maleate, a dibutyl tin JIRAU rate, 1, 1, 3, and 3-tetrabutyl -1, 3-dilauryl oxy-carbonyl-distannoxane, Dibutyl tin diacetate, dibutyl tin diacetyl acetate, dibutyl tin BISUTORI ethoxy silicate, Dibutyl tin distearate, a dioctyl tin JIRAU rate, dioctyl tin diacetate, dioctyl tin JIBASATETO, dibutyl tin G 2-ethylhexanoate, and dibutyl tin oxide are mentioned.

[0029] Adhesives may be diluted and used with a solvent, in order to control the viscosity at the time of spreading on a film, the thickness of a paint film, etc. As a solvent used for dilution, aromatic hydrocarbon compounds, such as alicyclic group hydrocarbon compound; toluene, such as ketones; cyclopentanes, such as alcohols; acetones, such as isopropyl alcohol and isobutyl alcohol, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, and a cyclohexane, and a xylene, etc. are mentioned. These solvents may be independent, it may be used combining two or more sorts, or any are sufficient, and a mixed ratio, a dilution scale factor, etc. are suitably chosen by the class and the adhesion approach of a base material.

[0030] The polarization film (B) used for polarization film (B) this invention will not be limited especially if it has a function as a polarizer. For example, polyvinyl alcohol (PVA) and iodine system polarization film, color system polarization film that carried out adsorption orientation of the dichromatic dye to the PVA system film, Carry out induction of the dehydration from a PVA system film, or moreover, by the demineralization acid reaction of a polyvinyl chloride film Although the polarization film which has dichromatic dye is mentioned to the front face and/or the interior of the polyene system polarization film in which the polyene was made to form, and the PVA system film which becomes intramolecular from the denaturation PVA containing a cation radical, viewpoints, such as the endurance of the polarization film, to PVA and the iodine system polarization film are desirable. Especially the manufacture approach of the polarization film is not limited, either. For example, the approach that the approach of printing the dichromatic dye after extension etc. is well-known is mentioned in the approach of making **PVA system film adsorbing the iodine ion after extension, the approach of extending **PVA system film after dyeing by dichromatic dye, the method of dyeing **PVA system film by the dichromatic dye after extension, the approach of extending after printing ** dichromatic dye on a PVA system film, and **PVA system film. For example, more, in a detail, the approach of ** dissolves iodine in a potassium iodide solution, makes high order iodine ion, makes this ion stick to a PVA film, is extended, subsequently to a boric-acid water solution, is immersed at 30-40 degrees C whenever [bath temperature] 1 to 4% in it, and manufactures the polarization film in it. ** More, to a detail, an approach carries out boric-acid processing of the PVA film similarly, and it is extended about 3 to 7 times to 1 shaft orientations, is immersed in 0.05 - 5% of dichromatic dye water solution at 30-40 degrees C whenever [bath temperature], adsorbs a color, it dries and carries out heat setting at 80-100 degrees C, and it manufactures the polarization film in it.

[0031] the film (A) which consists of above-mentioned norbornene system polymer resin or vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin in this invention, or the polarization film (B) — the above-mentioned silicone system adhesives are applied to one of the whole surface at least, and subsequently said film (A) and polarization film (B) are stuck, and it pastes up. (1) film (A) or the polarization film (B) at least specifically on one of the whole surface Before it applies adhesives (a solvent may also be included) and adhesives dry, a film (A) and the polarization film (B) Lamination, Adhesives (a solvent may also be included) are applied to either the approach and (2) films (A) which are made to dry adhesives (and accepting the need hardening), and are pasted up, or the polarization film (B). After changing a glue line into a semi-hardening condition (the condition currently dried although not hardened: the so-called B stage condition), approaches, such as an approach (the so-called precoat approach) of stiffening lamination and adhesives and pasting up a film (A) and the polarization film (B), can be used.

[0032] The approach of (1) can be used for the room-temperature-setting mold adhesives by moisture, hot setting adhesive, catalyst hardening mold adhesives, etc., and the approach of (2) can be used for hot setting adhesive, catalyst hardening mold adhesives, etc. The drying temperature of adhesives, curing temperature, each time amount, etc. can be suitably chosen according to the class of adhesives. Moreover, after sticking a film (A) and the polarization film (B), it is desirable by putting a pressure to control the thickness of a glue line.

[0033] Since the layered product of this invention obtained by the above-mentioned approach has a polarization function, it can be used for extensive fields, such as sunglasses, a filter for camera, sport goggles, the globe for lighting, the anti-dazzle headlight for automobiles, protection-from-light window glass, a quantity of light compensation filter, a fluorescence display contra star, a transmittancy continuation change plate, and a polarization film for microscopes, for example. Furthermore, since it excels in optical-character ability and endurance, the layered product of this invention can be used especially suitable for the polarization film of a liquid crystal display (LCD), and a polarizing plate.

[0034]

[Example] Although the example of manufacture, an example, and the example of a comparison are given and this invention is explained more concretely hereafter, the range of this invention is not limited to these examples. In these examples, the [section] is weight criteria, as long as there is no notice especially. Moreover, the measuring method of various physical properties is as follows.

[0035] (1) Glass transition temperature (Tg) was measured with the differential scanning calorimeter (DSC law).

(2) Especially molecular weight was measured as a polyisoprene reduced property measured with the gel permeation chromatography (GPC) which uses a cyclohexane as a solvent, unless it indicated.

(3) The following approaches estimated optical-character ability. After performing five kinds of following reliability trials to the test piece (laminated film) on which the film of norbornene system polymer resin or vinyl alicyclic hydrocarbon polymer resin and the PVA film by which dyeing processing is not carried out were pasted up with silicone system adhesives altogether one by one, appearance viewing observation was carried out and existence,

uch as the transparency of a laminated film, generating of Hayes, and coloring, etc. was evaluated.

* elevated-temperature trial: — 1: of 80 degrees C, 50% of humidity, and the degree ***** of 500 hour ** high-humidity/temperature — at the amperature of 60 degrees C, the humidity of 90%, 2:temperature of 80 degrees C of the degree ***** of 500 hour ** high-humidity/temperature, 0% of humidity, 100 hour ** low-temperature-test: 30 degree C, the humidity of 10%, the 500 hour ** water resistant test: temperature of 80 degrees C, and 90% of humidity, carry wet tissue on a laminated film and leave it for 30 minutes.

4) Endurance observed the laminated film which performed the reliability trial altogether one by one by (3) with the optical microscope, and observed and evaluated whether there would be any poor interface, such as exfoliation and bulging, in the interface of a glue line and both films.

0036] [Example 1 of manufacture] Keeping at 45 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, after putting the 1-hexene 0.82 section, the dibutyl ether 0.15 section, and the triisobutylaluminum 0.30 section into a reactor at a room temperature at the cyclohexane 500 section which dehydrated and mixing tricyclo [— 4. — 3.0.12, the 5] deca -3, and 7-diene (a dicyclopentadiene —) The following, DCP, the brief sketch 80 section, 1, 4-tetrahydro - 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene The norbornene system monomer mixture which consists of the 50 sections and the 4.4.0.12, 5.17, and tetracyclo [1</SUP>0]-dodeca-3-en (following, TCD, and brief sketch) 70 section, (The following, MTF, and brief sketch) Over 2 hours, it added continuously and the polymerization of the tungsten hexachloride (0.7% toluene solution) 40 section was carried out. The butyl-glycidyl-ether 1.06 section and the isopropyl alcohol 0.52 section were added to the polymerization solution, the polymerization catalyst was inactivated, and the polymerization reaction was stopped.

0037] Subsequently, to the reaction solution 100 section containing the acquired ring-opening-polymerization object, the cyclohexane 270 section was added, the nickel-alumina catalyst (JGC chemistry company make) 5 section was further added as a hydrogenation catalyst, after warming to the temperature of 200 degrees C, having pressurized 5MPa(s) by hydrogen and agitating, it was made to react for 4 hours and the reaction solution which contains a DCP/MTF/TCD ring-opening-polymerization object hydrogenation polymer 20% was obtained. After filtration removed a hydrogenation catalyst, it added in the solution which was able to be obtained, respectively and the elasticity polymer (Kuraray Co., Ltd. make; SEPUTON 2002) and the anti-oxidant (made in Tiba Speciality Chemicals; IRUGA NOx 1010) were dissolved in it (all are the 0.1 sections per polymer 100 section). Subsequently, removing the volatile component of the cyclohexane which is a solvent, and others from a solution using a cylindrical concentration oven (Hitachi make), in the state of melting, it extruded in the shape of a strand, and the hydrogenation polymer was pelletized after cooling and collected from the extruder. When the copolymerization ratio of each norbornene system monomer in a polymer was calculated from the residual norbornene presentation in the solution after polymerization (based on the gas-chromatography method), it was almost equal to the brewing presentation at DCP/MTF/TCD=40/25/35, and the content of the repeat unit which does not have a norbornane ring structure was 65%. The weight average molecular weight (Mw) of this ring-opening-polymerization object hydrogenation object was [Tg of 35,000 and the rate of hydrogenation] 134 degrees C 99.9%.

0038] [Example 2 of manufacture] Except having changed norbornene system monomer mixture into the mixture which consists of the MTF120 section and the TCD80 section, and having changed hydrogenation reaction temperature into 180 degrees C, polymerization reaction, hydrogenation reaction, and recovery were performed like the example 1 of manufacture, and MTF / TCD ring breakage copolymer hydrogenation object was obtained. The content of the repeat unit which does not have a norbornane ring structure by MTF/TCD=60/40 was 60%. The weight average molecular weight (Mw) of this ring-opening-polymerization object hydrogenation object was [Tg of 33,000 and the rate of hydrogenation] 163 degrees C 99.9%.

0039] [Example 3 of manufacture] Having fully dried, having taught the dehydration cyclohexane 320 section, the styrene monomer 60 section, and the dibutyl ether 0.38 section to the reactor made from stainless steel equipped with stirring equipment which carried out the nitrogen purge, and stirring at 60 degrees C, the n-butyl lithium solution (15% content hexane solution) 0.36 section was added, and the polymerization reaction was started. After adding the mixed monomer 20 section which consists of the styrene monomer 8 section and the isoprene monomer 12 section into a reaction solution after performing a polymerization reaction for 1 hour, and performing a polymerization reaction for further 1 hour, the isopropyl alcohol 0.2 section was added in the reaction solution, and it was made to suspend a reaction. It was Mw=102,100 and Mw/Mn=1.11 when the weight average molecular weight (Mw) and molecular weight distribution (Mw/Mn) of a block copolymer which were acquired were measured.

0040] Subsequently, the polymerization reaction solution 400 above-mentioned section was transported to the proof-pressure reactor equipped with stirring equipment, and as a hydrogenation catalyst, the silica-alumina support mold nickel catalyst ([by the JGC chemical-industry company] E22U, 30% of amounts of nickel support) 10 section was added, and it mixed. Hydrogen gas permuted the interior of a reactor, hydrogen was supplied, stirring a solution further, and the hydrogenation reaction was performed in the temperature of 160 degrees C, and pressure 4.5MPa for 8 hours. Henceforth, polymers were collected like the example 1 of manufacture. The obtained block copolymer was a 2 yuan block copolymer which consists of a block (it is henceforth written as St) containing the repeat unit of the styrene origin, and styrene and the block (it is henceforth written as St/Ip) containing the repeat unit of the isoprene origin, and the mole ratio of each block was St:St/Ip=69:31 (St:Ip=10:21). For Mw of this block copolymer, 85100 and Mw/Mn was [Tg of 1.17, the principal chain and the rate of hydrogenation of a ring] 126.5 degrees C 99.9%.

0041] Example of [comparison manufacture 4] 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetracyclo [4.4.0.12, 5.17, the 10]-3-dodecen 250 section, the 1-hexene 27 section that is a molecular weight modifier, and the toluene 500 section were taught to the reaction container which carried out the nitrogen purge, and were heated at 80 degrees C. To this, the toluene solution 0.58 section of the triethylaluminum (1.5mol/L) which is a polymerization catalyst, and the WCl6 solution (concentration 0.05mol/L) 2.5 section which denaturalizes WCl6 with t-butanol and a methanol and by which the mole ratio of t-butanol, a methanol, and a tungsten was set to 0.35:0.3:1 were added, heating and stirring of were done at 80 degrees C for 3 hours, and the polymer solution was obtained. The polymerization invert ratio in this polymerization reaction was 97%. The polymer solution 4,000 obtained section was put into the autoclave, RuHCl(CO) [P(C6H5)3] 3 were done by 0.48 *****, heating and stirring of hydrogen gas pressure were done on 100kg/cm2 and conditions with a reaction temperature of 165 degrees C for 3 hours, and the hydrogenation reaction was performed to this. After cooling the obtained reaction solution, pressure was discharged into hydrogen gas and the hydrogenation polymer solution was obtained. The polymer solution was solidified and dried with a lot of methanols, and the polymer was isolated. It was 170 degrees C, the rate of hydrogenation was 100% on parenchyma, and the glass transition temperature (Tg) of this polymer was weight-average-molecular-weight (Mw) =55,000 of the polystyrene conversion measured with gel permeation chromatography (GPC). In addition, the percentage of a repeat unit of not having a norbornane ring structure was 0%.

0042] [Example 1] After drying the pellet obtained in the example 1 of manufacture at 70 degrees C for 2 hours using the air forced oven which circulated air and removing moisture, the T-die type film melting extrusion-machine which has the resin melting kneading machine equipped with the screw of 65mmphi was used, and extrusion molding of the film with a thickness of 50 micrometers was carried out in the process condition with a melting resin temperature [of 220 degrees C], and a width of face [of a T die] of 300mm. The obtained film is cut in the 300mm of the die-length directions. 50% ethyl-acetate solution of denaturation silicone system adhesives [(both-ends dimethylsilyl denaturation polypropylene oxide system: SAIRIRU SAT200:Kaneka make) 100 What added the 2 sections (neo SUTAN U-220: dibutyl tin acetate : a day product made from east chemistry) of curing agents in the section] It applied by the bar coating machine, and after carrying out the laminating of the PVA oriented film which is not dyed [with a thickness of 100 micrometers] with the same size and being stuck by pressure with a roll on the adhesives spreading side of the above-mentioned film subsequently, stoving was carried out in 80 degrees C and 10 minutes, and both films were pasted up. The thickness of a glue line was 5 micrometers. It evaluated by performing the above-mentioned reliability trial to the obtained laminated film. A result is indicated to Table 1.

[0043]

[Table 1]

	樹脂	ノルボルネン環構造のない繰り返し単位(%)	接着剤	光学性能	耐久性
実施例 1	ノルボルネン系重合体	65	変性シリコン	透明性良好、ヘイズ変化なし、着色なし	界面の変化なし
実施例 2	同上	60	同上	同上	同上
実施例 3	ビニル脂環式炭化水素重合体	—	同上	同上	同上
比較例 1	ノルボルネン系重合体	65	アクリル粘着剤	接着層が僅かに黄変	界面に膨れが発生
比較例 2	同上	0	変性シリコン	接着層が僅かに白濁	同上

0044] [Examples 2 and 3] The laminated film was manufactured and evaluated like the example 1 except having fabricated the film using the polymer resin pellet obtained in the examples 2 and 3 of manufacture, respectively. A result is indicated to Table 1.

0045] [Example 1 of a comparison] On the film obtained by the same approach as an example 1, the bar coating machine was used, the acrylic binder NOGAWA chemical company make, DD-624) was applied to 20 micrometers in thickness, and it dried for 2 minutes at 80 degrees C. Subsequently, said film was stuck through the acrylic binder layer, and it maintained for 2 minutes at 90 degrees C, and 5kg/cm2 was pressurized, one side of the same PVA film as what was used in the example 1 was pasted, and the laminated film was manufactured. Henceforth, it evaluated like the example 1. The result was indicated to Table 1.

0046] [Example 2 of a comparison] The laminated film was manufactured and evaluated like the example 1 except having fabricated the film using the polymer resin pellet obtained in the example 4 of manufacture. A result is indicated to Table 1.

0047] [Effect of the Invention] According to this invention, the polarization film excellent in the endurance under a severe operating environment and the stability of optical-character ability can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-39599
(P2003-39599A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	A 2 H 0 4 9
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-228009 (P2001-228009)

(22) 出願日 平成13年7月27日 (2001. 7. 27)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 村田 直紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 関根 利幸

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂積層体

(57) 【要約】

【課題】 過酷な使用環境下での耐久性、及び光学性能の安定性に優れた偏光機能を有する積層体を提供することにある。

【解決手段】 (1) ノルボルネン系モノマーに由来しノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を、重合体全繰返し単位中に30重量%以上含有するノルボルネン系重合体樹脂、又は、(2) ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなる層(A)を、シリコーン系接着剤の層を介して、偏光膜(B)の少なくとも一面に積層する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ノルボルネン系モノマーに由来しノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を重合体全繰返し単位中に30重量%以上含有するノルボルネン系重合体樹脂又は(2) ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなるフィルム(A)の層を、シリコン系接着剤の層を介して、偏光膜(B)の少なくとも一面に形成してなる積層体。

【請求項2】 ノルボルナン環構造を有さない繰返し単位が、ジシクロペンタジエン系モノマーを開環重合して得られる繰返し単位及び/又はメタノテトラヒドロフルオレン系モノマーを開環重合して得られる繰返し単位である請求項1記載の積層体。

【請求項3】 偏光膜(B)が、ポリビニルアルコール系フィルムからなる請求項1又は2のいずれかに記載の積層体。

【請求項4】 (1) ノルボルネン系モノマーに由来しノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を重合体全繰返し単位中に30重量%以上含有するノルボルネン系重合体樹脂若しくは(2) ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなるフィルム(A)又は、偏光膜(B)の少なくともいずれかの一面に、シリコン系接着剤を塗布し、次いで、前記フィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせた後に加熱乾燥して接着する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、偏光膜にノルボルネン系重合体樹脂又はビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなる層を接着した積層体、及びその製造方法に関し、さらに詳しくは偏光フィルムとして好適な積層体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】偏光フィルムは、反射光除去、光ロック性等の諸機能を生かして、例えば、サングラス、カメラ用フィルター、スポーツゴーグル、照明用グローブ、自動車用防眩ヘッドライト、遮光ウィンドウガラス、光量調整フィルター、蛍光表示コントラスター、透光度連続変化板、顕微鏡用偏光フィルム等の広範な分野に利用されている。最近では、液晶ディスプレイ(LCD)に使用され、その機能性がクローズアップされている。液晶ディスプレイは、一般に、液晶表示素子、偏光フィルム、位相差フィルム、及びバックライトなどで構成されている。偏光フィルムは、偏光機能を有する薄膜型の偏光膜と、該偏光膜の耐久性や機械的強度を確保するための保護層とから構成され、偏光膜の両面に各種フィルムからなる保護層が接着剤により積層されている。保護層としては、低複屈折性と外観性の良好なセルローストリアセテート(以下、TACと略記)の溶液流延フィルムが主として使用されている。最近、TACの代りに熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として偏光

膜に積層することにより、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性、低複屈折性などに優れた偏光フィルムが得られることが報告されている。積層方法としては、偏光膜と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートをアクリル系粘着剤で貼り合わせた後、加熱し加圧する方法が報告されている(特開平5-212828号公報、特開平6-51117号公報)。

【0003】ところで、LCDは、薄型・小型ノートパソコン、カーナビゲーションシステム、フラットテレビ等に急速に普及しつつあり、そこに用いられる偏光フィルムにも、従来以上の過酷な使用環境における耐久性、光学性能の安定性等が要求されるようになっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、過酷な使用環境下での耐久性、及び光学性能の安定性に優れた偏光機能を有する積層体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の繰返し単位構造を、重合体中に特定割合含む熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを、シリコン系接着剤により、偏光膜の少なくとも一面に積層してなる積層フィルムが、長期高温高湿環境等の過酷な環境下においても、熱による変色、変形等が無く、各層の界面剥離や微細なクラック等の発生も生じないことを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】かくして本発明によれば、(1) ノルボルネン系モノマーに由来しノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を重合体全繰返し単位中に30重量%以上含有するノルボルネン系重合体樹脂又は(2) ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなるフィルム(A)の層を、シリコン系接着剤の層を介して、偏光膜(B)の少なくとも一面に形成してなる積層体が提供される。また、本発明によれば、ノルボルナン環構造を有さない繰返し単位が、ジシクロペンタジエン系モノマーを開環重合して得られる繰返し単位及び/又はメタノテトラヒドロフルオレン系モノマーを開環重合して得られる繰返し単位である前記の積層体が、偏光膜(B)が、ポリビニルアルコール系フィルムからなる前記の積層体が、それぞれ提供される。さらに本発明によれば、

(1) ノルボルネン系モノマーに由来しノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を重合体全繰返し単位中に30重量%以上含有するノルボルネン系重合体樹脂若しくは(2) ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなるフィルム(A)又、偏光膜(B)の少なくともいずれかの一面に、シリコン系接着剤を塗布し、次いで、前記フィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせた後に加熱乾燥して接着する方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の積層体は、(1) ノルボ

ルネン系モノマーに由来しノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を重合体全繰返し単位中に30重量%以上含有するノルボルネン系重合体樹脂又は(2)ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなるフィルム(A)の層が、シリコーン系化合物を主成分とする接着層を介して、偏光膜(B)の少なくとも一面に形成されているものである。

【0008】(1)ノルボルネン系重合体樹脂

ノルボルネン系重合体樹脂とは、ノルボルネン系モノマーを重合して得られる繰返し単位、すなわちノルボルネン系モノマーに由来する繰返し単位を含む重合体であって樹脂であるものをいう。

【0009】本発明に用いるノルボルネン系重合体樹脂は、重合体中のノルボルネン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。さらに、前記のノルボルネン系モノマーに由来する繰返し単位であって、ノルボルナン環構造を有さない繰返し単位を、重合体全繰返し単位中に、30重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上含有する。

【0010】このような繰返し単位は、ノルボルナン環を有さないノルボルネン系モノマーを開環重合して得られる。よって、本発明に用いるノルボルネン系重合体樹脂は、上記のノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、及びそれらの水素添加物のいずれかであるが、透明性、耐熱性等の観点より、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が最も好ましい。

【0011】ノルボルナン環を有さないノルボルネン系モノマーの具体例としては、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-メチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、

【0012】5-メトキシカルボニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘ

プト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシ-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、

【0013】トリシクロ〔4.3.1^{2.5}.0^{1.6}〕-デカー-3,7-ジエン(慣用名ジシクロペンタジエン)、トリシクロ〔4.3.1^{2.5}.0^{1.6}〕-デカー-3-エン、トリシクロ〔4.4.1^{2.5}.0^{1.6}〕-ウンデカー-3,7-ジエン、トリシクロ〔4.4.1^{2.5}.0^{1.6}〕-ウンデカー-3,8-ジエン、トリシクロ〔4.4.1^{2.5}.0^{1.6}〕-ウンデカー-3-エン、テトラシクロ〔7.4.1^{10.13}.0^{1.9}.0^{2.7}〕-トリデカー-2,4,6-11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう:慣用名メタノテトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ〔8.4.1^{11.14}.0^{1.10}.0^{3.8}〕-テトラデカー-3,5,7,12-11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、

【0014】上記のノルボルナン環を有さないノルボルネン系モノマーは、単独でも、2種以上を組み合わせても使用できるが、本発明においては、耐熱性、機械強度等の観点より、ジシクロペンタジエン系モノマー、又はメタノテトラヒドロフルオレン系モノマーを用いるのが好ましい。

【0015】尚、本発明に用いるノルボルネン系重合体樹脂は、上記のノルボルナン環を有さないノルボルネン系モノマー以外に、ノルボルナン環を有するノルボルネン系モノマーを共重合成分として含有してもよい。このようなモノマーの具体例としては、テトラシクロ〔4.4.1^{2.5}.1⁷.1⁰.0〕-ドデカー-3-エン

(テトラシクロドデセンともいう)、8-メチル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-メチル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-プロベニル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、

【0016】8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ〔4.4.12.5.17.10.0〕-ドデカ-3-エン、ペンタシクロ〔6.5.11.8.13.6.02.7.09.13〕-ペンタデカ-3.10-ジエン、ペンタシクロ〔7.4.13.6.110.13.01.9.02.7〕-ペンタデカ-4.11-ジエンなどが挙げられる。これらのノルボルナン環を有するノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0017】ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系モノマーなどを挙げることができる。

【0018】本発明に用いるノルボルネン系重合体樹脂は、前記のモノマー成分を、開環重合触媒の存在下で重合し、必要に応じて水素化することによって得ることができる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩若しくはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、又は、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物若しくはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いられる。重合反応は溶媒中または無溶媒で、通

常、-50℃～100℃の重合温度、0～5kPaの重合圧力で行われる。

【0019】ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に、水素添加触媒を添加し、水素添加することにより得ることができる。水素化方法としては、例えば、有機溶媒中、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、及びレニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む触媒を用いて行う方法が挙げられる。水素化触媒は、不均一系触媒、均一系触媒のいずれも使用可能である。不均一系触媒は、金属または金属化合物のままで、又は適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、ケイソウ土が挙げられる。均一系触媒は、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物と有機金属化合物（例えば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物）とを組み合わせた触媒、またはロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体触媒を用いることができる。水素化反応は、通常10℃～250℃、好ましくは50℃～200℃であり、また水素圧力は、通常0.1MPa～30MPa、好ましくは1MPa～20MPaである。

【0020】本発明で使用されるノルボルネン系重合体樹脂の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、5,000～500,000、好ましくは8,000～200,000、より好ましくは10,000～100,000の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0021】(2) ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂
ビニル脂環式炭化水素重合体樹脂とは、ビニル脂環式炭化水素系モノマーを重合して得られる繰り返し単位を含む重合体であって樹脂であるものをいう。例えば、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系モノマーの重合体及びその水素添加物（特開昭51-59989号公報）、スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族系モノマーの重合体の芳香環部分の水素添加物（特開昭63-43910号公報、特開昭64-1706号公報）などを用いることができる。この場合、ビニル脂環式炭化水素系モノマーやビニル芳香族系モノマーと、これらと共重合可能な他のモノマーとのランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体及びその水素添加物であってもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体など、特に制限はない。具体的には、スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・ブロッ

ク共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体などの芳香環水素化物などが挙げられる。本発明に用いるビニル脂環式炭化水素重合体樹脂は、光学性能、機械強度等の観点より、ビニル芳香族系モノマー又はビニル脂環式炭化水素系モノマーと、これらと共重合可能な他のモノマーとのブロック共重合体の不飽和環水素添加物が好ましい。

【0022】本発明で使用されるビニル脂環式炭化水素重合体樹脂の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソプレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常10,000～300,000、好ましくは15,000～250,000、より好ましくは20,000～200,000の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0023】本発明で使用されるノルボルネン系重合体樹脂及びビニル脂環式炭化水素重合体樹脂のガラス転移温度（T_g）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常、80℃以上、好ましくは100℃～250℃、より好ましくは120℃～200℃の範囲である。この範囲において、耐熱性と成形加工性が高度にバランスされ好適である。

【0024】上記のノルボルネン系重合体樹脂又はビニル脂環式炭化水素重合体樹脂を成形してフィルム（A）を得ることができる。フィルム（A）の成形方法は格別な限定はなく、加熱熔融成形法、溶液流延法のいずれも用いることができる。加熱熔融成形法は、さらに詳細に、押し出し成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できるが、これらの方法の中でも、機械強度、表面精度等に優れたフィルムを得るためには、押し出し成形法、インフレーション成形法、及びプレス成形法が好ましく、押し出し成形法が最も好ましい。成形条件は、使用目的や成形方法により適宜選択されるが、加熱熔融成形法による場合は、シリンダー温度が、通常150～400℃、好ましくは200～350℃、より好ましくは230～330℃の範囲で適宜設定される。樹脂温度が過度に低いと流動性が悪化し、フィルムにヒケやひずみを生じ、樹脂温度が過度に高いと樹脂の熱分解によるボイドやシルバーストリークが発生したり、フィルムが黄変するなどの成形不良が発生するおそれがある。フィルム（A）の厚みは、通常10～300μm、好ましくは20～200μm、より好ましくは30～100μmの範囲である。

【0025】シリコーン系接着剤

シリコーン系接着剤は、シリコーン（オルガノポリシロキサン）、変性シリコーン（変性されたオルガノポリシロキサン）、又は、シリコーン変性化合物（オルガノシロキサンを有するポリマーやオリゴマー）を主成分とし、フィルム（A）と偏光膜（B）とを接着できるものであれば限定はないが、耐熱性、耐久性等の観点から、ポリマー鎖同士が相互にシロキサン結合を形成して硬化する硬化型のものが好ましい。硬化反応は、空気中の水分、熱、触媒等のいずれかにより進行するものでも、これらの組み合わせにより進行するものでもいずれでもよく、偏光膜（B）の種類、接着方法等により適宜選択されればよい。

【0026】具体的には、シリコーン系接着剤として工業的に一般的に使用されている接着剤を使用することができるが、中でも、プラスチックの接着用として使用されているものが好ましい。空気中の水分と反応して常温で硬化するものは、通常1成分型接着剤として一般的に使用されているものを用いることができ、触媒を用いるものは、通常2成分型接着剤として一般的に使用されているものを用いることができる。2成分型接着剤は、主剤（シリコーンを含むもの）と硬化剤（触媒を含むもの）とに分けられており、混合して使用する。

【0027】シリコーン又は変性シリコーンを主成分とするものの具体例としては、シリコーンゴムを主成分とするものが挙げられ、分子末端に水と反応して脱離する官能基を有し、空気中の湿気と反応して硬化する1液型のものと、触媒の添加により硬化する2液型のものとに分類される。1液型は脱離基の種類により、さらに、酢酸タイプ、オキシムタイプ、アルコールタイプに分類される。シリコーン変性化合物を主成分とするものの具体例としては、ポリプロピレンオキシドやポリイソブチレンオリゴマーの分子末端を反応性シリル基（ジメトキシシリル基など）で変性したものを主成分とするものが挙げられる。2成分型（2液型）の接着剤の場合は、上記成分を含む主剤と、硬化剤とからなるのが一般的である。

【0028】硬化剤としては、白金系、錫系、ビスマス系等、各種のものがあるが、中でも、錫系硬化剤が相溶性、硬化速度、活性などの点から好ましい。錫系硬化剤としては、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジオレイルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジラウレート、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジラウリルオキシカルボニルジスタノキサン、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジブチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジパーサテート、ジブチル錫ジ-2-エチルヘキサノエート、ジブチル錫オキシドが挙げられる。

【0029】接着剤は、フィルムへの塗布時の粘度や、塗膜の膜厚等をコントロールするために、溶剤で希釈して使用してもよい。希釈に用いる溶剤としては、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素化合物；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ使用してもいずれでもよく、混合比率、希釈倍率等は、基材の種類や接着方法により適宜選択する。

【0030】偏光膜(B)

本発明に使用する偏光膜(B)は、偏光子としての機能を有するものであれば特に限定されない。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)・ヨウ素系偏光膜、PVA系フィルムに二色性染料を吸着配向させた染料系偏光膜、また、PVA系フィルムより脱水反応を誘起させたり、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸反応により、ポリエンを形成させたポリエ系偏光膜、分子内にカチオン基を含有する変性PVAからなるPVA系フィルムの表面および/または内部に二色性染料を有する偏光膜などが挙げられるが、偏光膜の耐久性等の観点から、PVA・ヨウ素系偏光膜が好ましい。偏光膜の製造方法も特に限定されない。例えば、①PVA系フィルムを延伸後ヨウ素イオンを吸着させる方法、②PVA系フィルムを二色性染料による染色後延伸する方法、③PVA系フィルムを延伸後二色性染料で染色する方法、④二色性染料をPVA系フィルムに印刷後延伸する方法、⑤PVA系フィルムを延伸後二色性染料を印刷する方法などの公知の方法が挙げられる。例えば、①の方法は、より詳細には、ヨウ素をヨウ化カリウム溶液に溶解して、高次のヨウ素イオンを作り、このイオンをPVAフィルムに吸着させて延伸し、次いで1~4%ホウ酸水溶液に浴温度30~40℃で浸漬して偏光膜を製造する。②の方法は、より詳細には、PVAフィルムを同様にホウ酸処理して一軸方向に3~7倍程度延伸し、0.05~5%の二色性染料水溶液に浴温度30~40℃で浸漬して染料を吸着し、80~100℃で乾燥して熱固定して偏光膜を製造する。

【0031】本発明においては、前述の、ノルボルネン系重合体樹脂又はビニル脂環式炭化水素重合体樹脂からなるフィルム(A)又は偏光膜(B)の少なくともいずれかの一面に上記シリコン系接着剤を塗布し、次いで、前記フィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせて接着する。具体的には、(1)フィルム(A)又は偏光膜(B)の少なくともいずれか一方の一面に、接着剤(溶剤を含んでもよい)を塗布し、接着剤が乾燥しないうちにフィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせ、接着剤を乾燥(及び必要に応じて硬化)させて接着する方法、(2)フィルム(A)又は偏光膜(B)のいずれ

か一方に接着剤(溶剤を含んでもよい)を塗布し、接着層を半硬化状態(硬化してはいないが、乾燥している状態：所謂Bステージ状態)にした後、フィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせ、接着剤を硬化させて接着する方法(所謂、プリコート方法)などの方法を用いることができる。

【0032】(1)の方法は、水分による常温硬化型接着剤、加熱硬化型接着剤、触媒硬化型接着剤等に用いることができ、(2)の方法は、加熱硬化型接着剤、触媒硬化型接着剤等に用いることができる。接着剤の乾燥温度、硬化温度、それぞれの時間等は接着剤の種類により適宜に選択できる。また、フィルム(A)と偏光膜

(B)は、貼り合わせた後、圧力をかけることにより接着層の厚みをコントロールするのが好ましい。

【0033】上記の方法により得られた本発明の積層体は、偏光機能を有するので、例えば、サングラス、カメラ用フィルター、スポーツゴーグル、照明用グローブ、自動車用防眩ヘッドライト、遮光ウィンドウガラス、光量調整フィルター、蛍光表示コントラスター、透光度連続変化板、顕微鏡用偏光フィルム等の広範な分野に利用することができる。さらに、本発明の積層体は、光学性能、耐久性に優れるために、特に液晶ディスプレイ(LCD)の偏光フィルム、偏光板に好適に使用することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明について、製造例、実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。これらの例において、[部]は、特に断りのない限り、重量基準である。また、各種物性の測定法は、次の通りである。

【0035】(1)ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(DSC法)により測定した。

(2)分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリイソブレン換算値として測定した。

(3)光学性能は以下の方法により評価した。ノルボルネン系重合体樹脂又はビニル脂環式炭化水素重合体樹脂のフィルムと、染色処理されていないPVAフィルムとをシリコン系接着剤により接着した試験片(積層フィルム)に以下の5種類の信頼性試験を順次に全て行った後に、積層フィルムの透明性、ヘイズの発生及び着色等の有無などを外観目視観察して評価した。

- ① 高温試験：80℃、湿度50%、500時間
- ② 高温高湿度試験その1：温度60℃、湿度90%、500時間
- ③ 高温高湿度試験その2：温度80℃、湿度90%、100時間
- ④ 低温試験：-30℃、湿度10%、500時間
- ⑤ 耐水試験：温度80℃、湿度90%にて、積層フィ

ルム上にウェットティッシュ

を載せて30分放置する。

(4) 耐久性は、(3) で信頼性試験を順次に全て行った積層フィルムを光学顕微鏡により観察し、接着層と両フィルムとの界面に、剥離、膨れ等の界面不良がないかを観察して評価した。

【0036】〔製造例1〕窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン0.82部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ〔4.3.0.1².5〕デカー-3, 7-ジエン（ジシクロペンタジエン、以下、DCPと略記）80部、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン（以下、MTFと略記）50部、及びテトラシクロ〔4.4.0.1².5.17.10〕ードデカー-3-エン（以下、TCDと略記）70部からなるノルボルネン系モノマー混合物と、六塩化タングステン（0.7%トルエン溶液）40部とを、2時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

【0037】次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒（日揮化学社製）5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200℃まで加温した後、4時間反応させ、DCP/MTF/TCD開環重合体水素化ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去した後、軟質重合体（クラレ社製；セプトン2002）、及び酸化防止剤（チバスペシャリティ・ケミカルズ社製；イルガノックス1010）を、得られた溶液にそれぞれ添加して溶解させた（いずれも重合体100部あたり0.1部）。次いで、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を、円筒型濃縮乾燥器（日立製作所製）を用いて除去しつつ水素化ポリマーを熔融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ベレット化して回収した。重合体中の各ノルボルネン系モノマーの共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成（ガスクロマトグラフィー法による）から計算したところ、DCP/MTF/TCD=40/25/35でほぼ仕込組成に等しく、ノルボルナン環構造を有さない繰返し単位の含有量は65%であった。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は35,000、水素添加率は99.9%、Tgは134℃であった。

【0038】〔製造例2〕ノルボルネン系モノマー混合物を、MTF120部、TCD80部から成る混合物に変え、水素化反応温度を180℃に変えた以外は、製造例1同様に重合反応、水素化反応、回収を行い、MTF

/TCD開環共重合体水素添加物を得た。MTF/TCD=60/40で、ノルボルナン環構造を有さない繰返し単位の含有量は60%であった。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は33,000、水素添加率は99.9%、Tgは163℃であった。

【0039】〔製造例3〕十分に乾燥し窒素置換した、攪拌装置を備えたステンレス鋼製反応器に、脱水シクロヘキサン320部、スチレンモノマー60部、及びジブチルエーテル0.38部を仕込み、60℃で攪拌しながらn-ブチルリチウム溶液（15%含有ヘキサン溶液）0.36部を添加して重合反応を開始した。1時間重合反応を行った後、反応溶液中に、スチレンモノマー8部とイソプレンモノマー12部とからなる混合モノマー20部を添加し、さらに1時間重合反応を行った後、反応溶液にイソプロピルアルコール0.2部を添加して反応を停止させた。得られたブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）と分子量分布（Mw/Mn）を測定したところ、Mw=102,100、Mw/Mn=1.11であった。

【0040】次いで、上記重合反応溶液400部を、攪拌装置を備えた耐圧反応器に移送し、水素化触媒として、シリカ-アルミナ担持型ニッケル触媒（日揮化学工業社製；E22U、ニッケル担持量60%）10部を添加して混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素を供給し、温度160℃、圧力4.5MPaにて8時間水素化反応を行った。以降、製造例1同様にポリマーを回収した。得られたブロック共重合体は、スチレン由来の繰返し単位を含有するブロック（以降Stと略記する）、及びスチレンとイソプレン由来の繰返し単位を含有するブロック（以降St/Ipと略記する）とからなる2元ブロック共重合体であり、それぞれのブロックのモル比は、St:St/Ip=69:31（St:Ip=10:21）であった。該ブロック共重合体のMwは85100、Mw/Mnは1.17、主鎖及び芳香環の水素化率は99.9%、Tgは126.5℃であった。

【0041】〔比較製造例4〕8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1².5.17.10〕-3-ードデセン250部と、分子量調節剤である1-ヘキセン27部と、トルエン500部とを、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。これに、重合触媒であるトリエチルアルミニウム（1.5モル/L）のトルエン溶液0.58部と、ト-ブタノールおよびメタノールでWCl₆を変性し、ト-ブタノールとメタノールおよびタングステンのモル比が0.35:0.3:1とされたWCl₆溶液（濃度0.05モル/L）2.5部とを加え、80℃で3時間、加熱・攪拌して、重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は、97%であった。得られた重合体溶液4,000部をオートクレーブに入れ、これにRuHCl(CO)

$[P(C_6H_5)_3]_3$ を0.48部加え、水素ガス圧を 100 kg/cm^2 、反応温度 165°C の条件で3時間、加熱・攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液を冷却したのち、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液を得た。ポリマー溶液を大量のメタノールで凝固、乾燥させてポリマーを単離した。このポリマーのガラス転移温度(T_g)は 170°C 、水素添加率は実質上100%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)=55,000であった。尚、ノルボルナン環構造を有さない繰り返し単位の割合は0%であった。

【0042】〔実施例1〕製造例1で得られたベレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて 70°C で2時間乾燥して水分を除去した後、 65 mm φのスクリューを備えた樹脂溶融混練機を有するTダイ式フィルム溶融押出し成形機を使用し、溶融樹脂温度 220°C 、Tダイ

の幅 300 mm の成形条件にて、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを押出し成形した。得られたフィルムを長さ方向 300 mm にカットし、変性シリコン系接着剤〔(両末端ジメチルシリル変性ポリプロピレンオキサライド系：サイリルSAT200：鐘淵化学工業製)100部に硬化剤(ジブチル錫アセテート：ネオスタンU-220：日東化学製)を2部添加したもの〕の50%酢酸エチル溶液をバーコーターで塗布し、次いで、上記フィルムの接着剤塗布面上に、同サイズで厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の、未染色のPVA延伸フィルムを積層し、ロールで圧着した後に、 80°C 、10分で加熱乾燥させて両フィルムを接着した。接着層の厚さは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られた積層フィルムに上記信頼性試験を行い評価した。結果を表1に記載する。

【0043】

【表1】

	樹脂	ノルボルナン環構造のない繰り返し単位(%)	接着剤	光学性能	耐久性
実施例1	ノルボルナン系重合体	65	変性シリコン	透明性良好、色変色なし、着色なし	界面の変化なし
実施例2	同上	60	同上	同上	同上
実施例3	ビニル脂環式炭化水素重合体	—	同上	同上	同上
比較例1	ノルボルナン系重合体	65	アクリル粘着剤	接着層が僅かに黄変	界面に膨れが発生
比較例2	同上	0	変性シリコン	接着層が僅かに白濁	同上

【0044】〔実施例2,3〕それぞれ、製造例2,3で得られた重合体樹脂ベレットを使用してフィルムを成形した以外は、実施例1同様に積層フィルムを製造して評価した。結果を表1に記載する。

【0045】〔比較例1〕実施例1同様の方法で得られたフィルムに、アクリル系粘着剤(ノガワケミカル社製、DD-624)をバーコーターを用いて厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ に塗布し、 80°C で2分間乾燥した。次いで、実施例1で用いたものと同様のPVAフィルムの片面に、アクリル系粘着剤層を介して前記フィルムを貼り付け、 90°C で2分間保ち、 5 kg/cm^2 に加圧して接着して積

層フィルムを製造した。以降、実施例1同様に評価した。結果を表1に記載した。

【0046】〔比較例2〕製造例4で得られた重合体樹脂ベレットを使用してフィルムを成形した以外は、実施例1同様に積層フィルムを製造して評価した。結果を表1に記載する。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、過酷な使用環境下での耐久性、及び光学性能の安定性に優れた偏光フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H049 BA02 BB22 BB51 BC09 BC10
BC14
4F100 AK02A AK08A AK21C AK52B
AL05A AR00C BA03 BA07
BA10A BA10C EC182 EH171
EH462 EJ192 EJ423 GB27
GB41 JL00 JL11B JN10
JN10C